

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An organic thin film which is a thin film formed on the surface of a substrate, and a molecule which is not sticking to a substrate face directly combines with a molecule which a part of molecule which constitutes a thin film chemisorbs in a substrate face, and it chemisorbs in said substrate face.

[Claim 2]The organic thin film according to claim 1 which is what further two or more non-admolecules combine said thin film with a molecule which is not adsorbed [said], and is constituted.

[Claim 3]The organic thin film according to claim 1 or 2 chemisorbed by a number with few molecules chemisorbed in said substrate face than the maximum number of a reaction group which exists in a substrate face.

[Claim 4]The organic thin film according to any one of claims 1 to 3 in which said organic thin film is making the structure of cross linkage when said photosensitive groups carry out a crosslinking bond mutually between photosensitive groups which each molecule which constitutes said thin film has a photosensitive group, and adjoins.

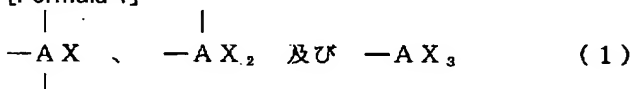
[Claim 5]The invention according to any one of claims 1 to 4 said whose thin film is a non-monomolecular film which a child joins together for two or more minutes, and forms a monolayer and in which the thickness is 0.5 nm or more and less than 25 nm.

[Claim 6]What has the number of the maximum Oita children more than twice the molecularity of being the adsorption solution which dissolved a chemical-absorption substance which has a photosensitive group, and being able to make a substrate face carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance by operation of contacting an adsorption solution to a substrate under a drying atmosphere, After making a substrate face contact and making a substrates face carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance molecule in an adsorption solution, by placing said substrate under wet atmosphere. A film formation process which combines a non-admolecule which is not sticking to a substrate face with said chemical-absorption substance molecule to which it stuck, combines a non-admolecule of further others with this non-admolecule one by one, and forms a thin film, A manufacturing method of an organic thin film having a crosslinking bond process to which said photosensitive group carries out the photoreaction, and makes a specific direction carry out the crosslinking bond of the thin film components while irradiating said thin film and giving anisotropy to an admolecule.

[Claim 7]A manufacturing method of the organic thin film according to claim 6 whose concentration of an adsorption solution which dissolved a chemical-absorption substance which has said photosensitive group is 0.5 or less % of the weight.

[Claim 8]A manufacturing method of the organic thin film according to claim 6 or 7 which uses a thing containing a molecule which has one sort of functional groups chosen from a functional group expressed with a following general formula (1) as said chemical-absorption substance.

[Formula 1]



(A expresses among the formula one sort of atoms chosen from silicon, germanium, tin, titanium, and a zirconium, and X expresses one sort of functional groups chosen from halogen, an alkoxy group, and an isocyanate group.)

[Claim 9]A manufacturing method of the organic thin film according to any one of claims 6 to 8 in which said light with which it irradiates is ultraviolet-rays polarization light.

[Claim 10]A manufacturing method of the organic thin film according to any one of claims 6 to 9 adding a washing process which washes and removes a non-admolecule of isolation adhering to said substrate face after said crosslinking bond process using a detergent.

[Claim 11]A liquid crystal orientation film using the organic thin film according to any one of claims 1 to 5.

[Claim 12]A substrate of a couple which counters at least.

A liquid crystal orientation film formed in the surface of a substrate which has a display electrode at least among substrates of said couple.

A liquid crystal enclosed between substrates of said couple which counters.

It is the liquid crystal display provided with the above, and said liquid crystal orientation film is characterized by being the liquid crystal orientation film according to claim 11.

[Claim 13]An adsorption solution which dissolved a chemical-absorption substance which has a photosensitive group, comprising:

What has the number of the maximum Oita children more than twice the molecularity of the ability to make a substrate face carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance molecule by operation of contacting an adsorption solution to a substrate under a drying atmosphere, After making a substrate face contact and making a substrates face carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance molecule in an adsorption solution, by placing said substrate under wet atmosphere. A film formation process which combines a non-admolecule which is not sticking to a substrate face with said chemical-absorption substance molecule to which it stuck, combines a non-admolecule of further others with this non-admolecule one by one, and forms a thin film.

A crosslinking bond process to which said photosensitive group carries out the photoreaction, and makes a specific direction carry out the crosslinking bond of the thin film components while irradiating said thin film and giving anisotropy to an admolecule.

Said substrate with a liquid crystal orientation film.

A liquid crystal cell formation process which arranges a liquid crystal between quantity boards after carrying out a field in which a display electrode was formed in a counter substrate which has a counterelectrode at least inside and providing and piling up a predetermined cell gap.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the liquid crystal display which used an organic thin film, its manufacturing method, a liquid crystal orientation film, and it, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] The structure and orientation of a molecule are prepared and embellished by using the target functional molecule as a thin film in a material-list side, and the practical use as high-performance material is tried. In particular, the organic thin film is used as a liquid crystal orientation film using the photoreaction nature of an organic molecule. The stacking tendency of a liquid crystal element is influenced by the surface state of an organic thin film. For this reason, in order to acquire a uniform surface state, the monomolecular film or the single molecule built up film is used.

[0003] In order to make the uniform monomolecular film to which the substrate face was made to carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance, it is required to fully perform the reaction of the reaction group and chemical-absorption substance molecule which exist in a substrate face. For this reason, the substrate face is made to contact, as concentration of the adsorption solution which dissolved the chemical-absorption substance to contact is enlarged and the number of chemical-absorption substance molecules becomes superfluous [size] to the reaction group which exists in a substrate face. The organic thin film and liquid crystal orientation film which are made using the compound which has an optical functional group exist in a substrate face, after forming a tunic in this way, and after a detergent washes and removes the chemical-absorption substance which is not sticking to a substrate face, they are obtained by irradiating a substrate face with ultraviolet radiation.

[0004] However, in the method of washing before exposure in this way, the inorganic substance or organic matter which adhered to the film after exposure are not removed. The chemical-absorption substance which is not contributed to orientation by un-adsorbing cannot be removed to the substrate which did not polymerize by exposure, but it has an adverse effect on orientation.

[0005] If it washes by exposing after forming a thin film, as the number of chemical-absorption substance molecules becomes superfluous [size] on the other hand to the reaction group which exists in a substrate face, in order to carry out a crosslinking bond also between the molecules which are not sticking to a substrate face, The film which has a uniform surface state is not made, but there is a possibility of producing a difference in the permeability of light or a chromaticity. Between the molecules chemisorbed in the substrate face since many molecules which are not sticking to a substrate face exist near the substrate face, since light exposures run short, a crosslinking bond cannot fully be carried out but there is a possibility that the orientation restraining force of a thin film may decline.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is made in order to solve the above-mentioned problem, and it comes out. The purpose has thickness, is excellent in the permeability of light, and does not produce a difference in a chromaticity, but there is in providing the quality organic thin film which was moreover excellent in orientation restraining force, the manufacturing method and a liquid crystal orientation film, a liquid crystal display using it, and a manufacturing method for the same.

[0007]

[Means for Solving the Problem] That an aforementioned problem should be solved, as a result of inquiring wholeheartedly, invention-in-this-application persons found out the following inventions, and completed this invention.

[0008] The invention according to claim 1 is an organic thin film, is the thin film formed on the surface of a substrate, and a molecule which is not sticking to a substrate face directly combines it with a molecule which a part of molecule which constitutes a thin film chemisorbs in a substrate face, and it chemisorbs in said substrate face.

[0009] A molecule chemisorbed in a substrate face has bond groups with a molecule of further others, and has combined this organic thin film with other unadsorbed molecules via this bond groups in a substrate face. That is, an organic thin film of this invention is not a monomolecular film. However, since an organic thin film of this invention has many molecules which constitute a film per unit volume, film density becomes large and it can obtain an organic thin film which has a uniform surface state. Since all the molecules are carrying out the chemical bond, an organic thin film which is excellent in a mechanical strength or endurance can be obtained.

[0010] A position in particular of bond groups with a non-admolecule in a chemical-absorption substance molecule is not restricted. It may be in the same part as bond groups with a substrate, or, specifically, may be in other parts. If the above-mentioned bond groups removes a case where it is shown in the outermost surface of a molecule chemisorbed in a substrate face, it is necessary to chemisorb the molecules chemisorbed in a substrate face only with a crevice which can enter other molecules. It is because other molecules cannot combine with a molecule chemisorbed in a substrate face.

[0011] The invention according to claim 2 is the organic thin film according to claim 1, and further two or more non-admolecules combine said thin film with a molecule which is not adsorbed [said], and it is constituted.

[0012] Since further two or more non-admolecules have combined an organic thin film of this invention with a molecule which is not adsorbed [said], control of thickness can be made easy by controlling the number of united

non-admolecules. Since the chemical bond of these non-admolecules is carried out, they can obtain an organic thin film which is excellent in a mechanical strength or endurance.

[0013]The organic thin film according to claim 3 is the organic thin film according to claim 1 or 2, and rather than the maximum number of a reaction group which exists in a substrate face, a molecule chemisorbed in said substrate face is a small number, and chemisorbs it.

[0014]As mentioned above, if there is only a crevice which can enter other molecules between molecules chemisorbed in a substrate face, other molecules are combinable with a chemisorbed molecule. However, if a chemical-absorption substance molecule adsorbs with all the reaction groups when there are many reaction groups which exist on a substrate face, a case where there is only no crevice which can enter other molecules between molecules chemisorbed in a substrate face is produced, and it cannot combine with other molecules. In this case, by a number with few molecules chemisorbed in said substrate face than the maximum number of a reaction group which exists in a substrate face, since only a crevice which can enter other molecules will be produced if chemisorbed, it can combine with other molecules and an organic thin film of this invention is obtained.

[0015]The invention according to claim 4 is the organic thin film according to any one of claims 1 to 3, and each molecule which constitutes said thin film has a photosensitive group, and when said photosensitive groups carry out a crosslinking bond mutually between adjoining photosensitive groups, said organic thin film is making the structure of cross linkage.

[0016]Since each molecule which constitutes said thin film has a photosensitive group according to this composition, these photosensitive groups carry out a crosslinking bond mutually by carrying out an optical exposure. That is, the crosslinking bond of the organic thin film obtained is carried out by the molecules which are not sticking between a molecule chemisorbed not only in molecules but in a substrate face chemisorbed in a substrate face, and a molecule which is not sticking to a substrate face, and to a substrate face. As a result, the stable structure of cross linkage is obtained and an organic thin film excellent in orientation restraining force can be obtained.

[0017]The invention according to claim 5 is the invention according to any one of claims 1 to 4, said thin film is a non-monomolecular film which a child joins together for two or more minutes, and forms a monolayer, and the thickness is 0.5 nm or more and less than 25 nm.

[0018]An organic thin film of this invention is a non-monomolecular film which a child joins together for two or more minutes, and forms a monolayer. Although it is not a monomolecular film, since a child is contained in a monolayer for two or more minutes and molecularity which exists per unit volume increases, an organic thin film excellent in orientation restraining force is obtained. Since the thickness is 0.5 nm or more and less than 25 nm, an organic thin film excellent in transparency is obtained.

[0019]The invention according to claim 6 is a manufacturing method of an organic thin film, and it is the adsorption solution which dissolved a chemical-absorption substance which has a photosensitive group. What has the number of the maximum Oita children more than twice the molecularity of the ability to make a substrate face carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance by operation of contacting an adsorption solution to a substrate under a drying atmosphere. After making a substrate face contact and making a substrates face carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance molecule in an adsorption solution, by placing said substrate under wet atmosphere. A film formation process which combines a non-admolecule which is not sticking to a substrate face with said chemical-absorption substance molecule to which it stuck, combines a non-admolecule of further others with this non-admolecule one by one, and forms a thin film. While irradiating said thin film and giving anisotropy to an admolecule, it has a crosslinking bond process to which said photosensitive group carries out the photoreaction, and makes a specific direction carry out the crosslinking bond of the thin film components.

[0020]In making a monomolecular film by a chemical-absorption method conventionally, In order to make contact frequency of a reaction group and a chemical-absorption substance molecule which exist in a substrate face increase, a high-concentration adsorption solution has been used so that a chemical-absorption substance molecule to a reaction group may become an overlarge (for example, molecularity of 20 times or more of the maximum molecularity to which a substrate face can be made to carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance). For this reason, there are many non-admolecules in an adsorption solution which adhered on a substrate, a reaction of an admolecule and a non-admolecule progresses rapidly also under wet atmosphere in this state, thickness is thick, and since a film with big unevenness is formed of a place, a monomolecular film of a transparent and uniform surface state is not obtained. Concentration of an adsorption solution which, on the other hand, dissolved a chemical-absorption substance which has a photosensitive group according to a method of this invention is contacted compared with a case where a monomolecular film is usually made, by low concentration (the number of the maximum Oita children more than twice the molecularity [for example,] of the ability to make a substrate face carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance). There are few non-admolecules which exist in an adsorption solution which adhered on a substrate. Though a reaction between molecules will progress rapidly in this state since concentration of an adsorption solution is thin from the first if said substrate is placed under wet atmosphere, thickness is thin, and a non-monomolecular film of a transparent and uniform surface state which membranous unevenness also becomes small, and a child joins together for two or more minutes, and forms a monolayer can be manufactured.

[0021]Here, it is based on the following reasons that a chemical-absorption substance which consists of the number of the maximum Oita children more than twice the molecularity of the ability to make a substrate face carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance shall be given to a substrate face. That is, in a substrate

face, if it can give a substrate face so that it may become the number of the maximum Oita children more than twice the molecularity of the ability to make a substrate face carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance, although it is not a monomolecular film, a molecule can be chemisorbed by a certain amount of density. a non-admolecule which exists in a substrate face is combinable with said chemical-absorption molecule — grade existence is recognized. As a result, a chemisorbed chemical-absorption substance molecule and an unadsorbed molecule join together, and a thin film of the shape of uniform surface type can be formed. On the other hand, if there is less molecularity of a chemical-absorption substance than this, contact frequency of a reaction group and a chemical-absorption substance molecule which exist in a substrate face will become insufficient, and only a chemical-absorption substance molecule of low density will be adsorbed by substrate. A non-admolecule which exists in a substrate face does not fully exist, either. As a result, a chemisorbed chemical-absorption substance molecule and an unadsorbed molecule join together, and a thin film of the shape of uniform surface type cannot be formed.

[0022]As a maximum of the number of the maximum Oita children to which a substrate face can be made to carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance, what is necessary is just about 10 times of this maximum molecularity. If molecularity makes a substrate face carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance of until to this extent, a non-monomolecular film of a transparent and uniform surface state will be obtained.

[0023]The number of the maximum Oita children to which a substrate face can be made to carry out chemical absorption of said chemical-absorption substance makes a chemical-absorption substance used for a substrate to be used individually concretely actually adsorb, and should just ask for the number of the maximum admolecules. For example, a monomolecular film is made on a substrate face and the maximum molecularity which can carry out chemical absorption can be determined as a substrate face by a publicly known method of analyzing the infrared absorption spectrum.

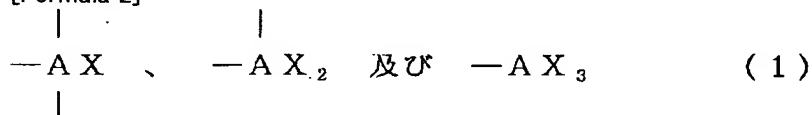
[0024]While anisotropy is given by admolecule by irradiating a thin film formed with said film formation process, said photosensitive group carries out the photoreaction, the crosslinking bond of the thin film components is carried out to a specific direction, and an organic thin film stable in three dimensions is obtained.

[0025]The invention according to claim 7 is a manufacturing method of the organic thin film according to claim 6, and concentration of an adsorption solution which dissolved a chemical-absorption substance which has said photosensitive group is 0.5 or less % of the weight.

[0026]As mentioned above, according to a method of this invention, concentration of an adsorption solution which dissolved a chemical-absorption substance which has a photosensitive group is contacted by low concentration compared with a case where a monomolecular film is usually made. Although it specifically changes with molecular weights of a chemical-absorption substance to be used, it is necessary to make it thinner than concentration (about 1 % of the weight — about 2 % of the weight) of the conventional adsorption solution. A non-monomolecular film which a child joins together for two or more minutes, and forms a monolayer by contacting an adsorption solution to a substrate face by 0.5 or less % of the weight of concentration can be manufactured.

[0027]The invention according to claim 8 is a manufacturing method of the organic thin film according to claim 6 or 7, and uses a thing containing a molecule which has one sort of functional groups chosen from a functional group expressed with a following general formula (1) as said chemical-absorption substance.

[Formula 2]



(A expresses among the formula one sort of atoms chosen from silicon, germanium, tin, titanium, and a zirconium, and X expresses one sort of functional groups chosen from halogen, an alkoxy group, and an isocyanate group.)

[0028]According to this method, chemical absorption of the molecule can be carried out on a substrate by carrying out a covalent bond between one sort of functional groups chosen from the functional group expressed with the above-mentioned general formula (1), and the functional group which has active hydrogen which exists on a substrate. When hydroxyl (OH radical) exists on a substrate, specifically, the elimination reaction of HX arises between this OH radical and -AX basis. This chemisorbs an admolecule on a substrate via -A-O-combination. As a result, connect fixing of the admolecule can be firmly carried out on a substrate, and the organic thin film excellent in adhesion, peeling resistance, etc. can be manufactured.

[0029]The invention according to claim 9 is a manufacturing method of the organic thin film according to any one of claims 6 to 8, and said light with which it irradiates is ultraviolet-rays polarization light.

[0030]According to this method, by making light energy act on atomic — atomic union portion of the optical functionality of a molecule (admolecule) which constitutes a thin film parallel to a polarization direction from irradiating with polarization light, and exciting a chemical reaction of this portion, crosslinking reaction of the thin film component is carried out mutually, and restraining force of one way is given. As a result, thermal stability can be given to a thin film.

[0031]The invention according to claim 10 added a washing process which is a manufacturing method of the organic thin film according to any one of claims 6 to 9, and washes and removes a non-admolecule of isolation adhering to said substrate face after said crosslinking bond process using a detergent.

[0032] Since the crosslinking bond of it is further carried out after an organic thin film of this invention forms a thin film, a structurally stable thin film is obtained. Therefore, even if it washes a non-admolecule of isolation adhering to said substrate face using a detergent, a formed thin film separates, and does not fall and it can wash effectively. Since a non-admolecule of isolation is removable, a thin film of a uniform surface state is obtained.

[0033] The invention according to claim 11 is the liquid crystal orientation film which used the organic thin film according to any one of claims 1 to 5.

[0034] If the organic thin film according to any one of claims 1 to 5 is used as mentioned above, a liquid crystal orientation film excellent in a mechanical strength, endurance, orientation restraining force, and transparency can be provided.

[0035] The invention according to claim 12 is a liquid crystal display provided with the liquid crystal orientation film according to claim 11 formed in the surface of a substrate which has a display electrode at least among a substrate of a couple which counters, and a substrate of said couple, and a liquid crystal enclosed between substrates of said couple which counters.

[0036] If a liquid crystal orientation film concerning this invention is used for a liquid crystal display, a liquid crystal display excellent in orientation restraining force and contrast can be provided.

[0037] The invention according to claim 13 is a manufacturing method of a liquid crystal display, and it is the adsorption solution which dissolved a chemical-absorption substance which has a photosensitive group. What has the number of the maximum Oita children more than twice the molecularity of the ability to make a substrate face carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance molecule by operation of contacting an adsorption solution to a substrate under a drying atmosphere. After making a substrate face contact and making a substrates face carry out chemical absorption of the chemical-absorption substance molecule in an adsorption solution, by placing said substrate under wet atmosphere. A film formation process which combines a non-admolecule which is not sticking to a substrate face with said chemical-absorption substance molecule to which it stuck, combines a non-admolecule of further others with this non-admolecule one by one, and forms a thin film, A crosslinking bond process to which said photosensitive group carries out the photoreaction, and makes a specific direction carry out the crosslinking bond of the thin film components while irradiating said thin film and giving anisotropy to an admolecule, A field in which a display electrode was formed in said substrate with a liquid crystal orientation film and a counter substrate which has a counterelectrode at least is carried out inside, and after providing and piling up a predetermined cell gap, it has at least a liquid crystal cell formation process which arranges a liquid crystal between quantity boards.

[0038] According to an above-mentioned method, a liquid crystal display with high reliability excellent in display performance can be manufactured easily.

[0039]

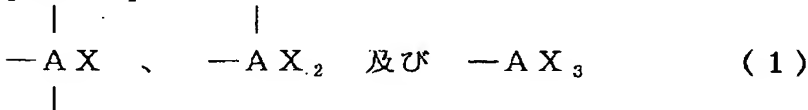
[Embodiment of the Invention] The molecule which is not sticking to a substrate face combines the organic thin film concerning this invention with the molecule which a part of molecule which constitutes a thin film chemisorbs in a substrate face, and it chemisorbs in said substrate face.

[0040] The molecule which constitutes a thin film is a molecule which has in a molecule a functional group which carries out a chemical bond to a substrate. Since it is firmly combinable by a chemical bond if such a molecule is used, the organic thin film excellent in adhesion and peeling resistance can be provided. The molecule which constitutes this thin film needs to have a functional group which carries out a chemical bond to other molecules. It is because the molecule which is not sticking to a substrate face directly needs to combine with the molecule chemisorbed in said substrate face.

[0041] The molecule which has one sort of functional groups chosen from the functional group expressed with a following general formula (1) as a molecule which constitutes a desirable thin film, for example is mentioned.

[0042]

[Formula 3]



(A expresses among the formula one sort of atoms chosen from silicon, germanium, tin, titanium, and a zirconium, and X expresses one sort of functional groups chosen from halogen, an alkoxy group, and an isocyanate group.) Although fluoride F, the chlorine Cl, the bromine Br, iodine I, etc. are mentioned as halogen, in respect of [with a substrate] reactivity, Cl is preferred.

[0043] This X reacts to a basis which has active hydrogen, such as a base material surface (OH radical), for example, hydroxyl etc., an elimination reaction of HX is produced, and a molecule chemisorbs in a base material surface. As for a molecule which has one sort of functional groups chosen from a functional group expressed with the above-mentioned general formula (1), it is preferred to have at least two X bases. It is because X basis which is not participating in chemical absorption to a substrate face can be used for combination with other molecules. Bond groups other than X combined with A may have a reaction group with other molecules.

[0044] If it is a functional group which can supply hydrogen as a functional group which has active hydrogen which exists in the above-mentioned base material surface, it will not be restricted in particular but a carboxyl group, an amino group, a thiol group, a sulfinic acid group, a sulfonic group, etc. other than the above-mentioned hydroxyl

group will be mentioned. Active hydrogen of the above-mentioned functional group may be the functional group replaced with an alkaline metal or alkaline-earth metals, respectively. What is necessary is just to carry out processing which gives a functional group which has active hydrogen to a base material surface, when small even if a functional group which has active hydrogen does not exist in a base material surface or it exists. This processing is performed, for example by publicly known methods, such as compound oxidizer processing of corona discharge treatment, UV/ozonization, oxygen plasma treatment, a potassium permanganate solution, etc.

[0045]An organic thin film of this invention can also be made it not only to make it adsorb directly, but to adsorb indirectly via other material layers on a substrate which has said active hydrogen. Especially as such other material layers, although not limited, it is a layer which has hydrophilic radicals, such as an OH radical, a COOH group, an NH group, NH₂ group, and a sulfhydryl group, on the surface preferably. Specifically as other material layers, a SiO₂ layer, a TiO₂ layer, etc. are mentioned.

[0046]In a molecule which has one sort of functional groups chosen from a functional group expressed with the above-mentioned general formula (1), functional groups in particular other than X combined with A are not restricted, but can be suitably chosen according to the purpose of using an organic thin film. For example, a straight chain hydrocarbon group of the carbon numbers 1-30, an aromatic hydrocarbon group, a straight-chain-shape siloxane bond group, etc. are mentioned.

[0047]However, the chemical-absorption substance used for this invention needs to have a photosensitive group.

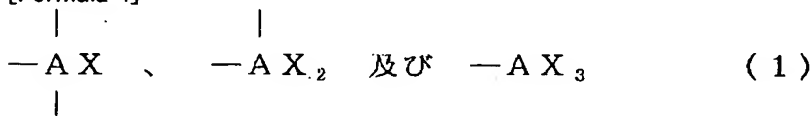
[0048]In order for functional groups other than X combined with the above-mentioned A to have a function as a photosensitive group further, To for example, an end or some of the above-mentioned straight chain hydrocarbon group or straight-chain-shape siloxane bond group. To a substituent of an aromatic hydrocarbon group, or a carbon-carbon double bond group, a carbon-carbon triple bond group, 3 carbon-fluoride group (-CF₃), a phenyl group (-C₆H₅), An aryl group (-C₆H₄-), a halogen atom (F, Cl, Br, I), an alkoxy group (-OR, however R) A cyano group (-CN), an amino group (-NH₂) showing an alkyl group, What is necessary is just to have at least one organic group chosen from a group which consists of an imino group (=NH), hydroxyl (-OH), a carbonyl group (=CO), an ester group (-COO-), a carboxyl group (-COOH), an aldehyde group (-CHO), and a thiol group (-SH).

[0049]Although it may be independent, these organic groups are the gestalten which two or more organic groups combined, may constitute an end or some of the above-mentioned straight chain hydrocarbon group or straight-chain-shape siloxane bond group, or may constitute a substituent of an aromatic hydrocarbon group. Specifically, the CULCON group, a cinnamoyl group, an methacrylic group, etc. are mentioned.

[0050]A manufacturing method of an organic thin film applied to this invention below is explained in full detail, referring to drawing 1. First, an adsorption solution which dissolved a chemical-absorption substance which has a photosensitive group, for example, a chemical-absorption substance which has a functional group expressed with a following general formula (1), in a nonaqueous solvent is adjusted (an adsorption solution preparation step, S1).

[0051]

[Formula 4]



(A expresses among the formula one sort of atoms chosen from silicon, germanium, tin, titanium, and a zirconium, and X expresses one sort of functional groups chosen from halogen, an alkoxy group, and an isocyanate group.) It is preferred to perform adjustment of this adsorption solution under a drying atmosphere of 35% or less of relative humidity.

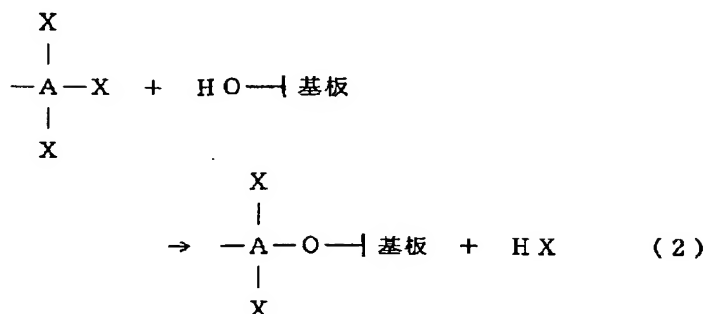
[0052]What has as many [more than twice] chemical-absorption substance molecularity as maximum number [of a reaction group which exists in a substrate face] is used for concentration of an adsorption solution. It specifically changes with chemical-absorption substances to be used, and although the concentration can be chosen suitably, it is usually about 0.5 or less % of the weight, for example, 0.1 % of the weight.

[0053]As a non-aqueous organic solvent to be used, specifically Chain aliphatic hydrocarbon, such as hexadecane and octane, Siloxanes, such as organic halogenated compounds, such as aromatic hydrocarbon, such as cyclic hydrocarbon, such as bicyclohexyl, toluene, xylene, and benzene, chloroform, and trichlene, dimethyl silicone, and hexamethyl disiloxane, etc. are mentioned. These non-aqueous organic solvents may be independent, or two or more sorts may use them, mixing.

[0054]Next, after making a substrate which often washed beforehand an adsorption solution produced in the above-mentioned adsorption solution making process by an organic solvent etc. contact, when a solvent is removed, a chemical-absorption substance expressed with the above-mentioned general formula (1) is chemisorbed and fixed to a base material surface. A condensation reaction occurs between a chemical-absorption substance molecule which has in more detail a functional group expressed with the above-mentioned general formula (1), and a functional group (for example, hydroxyl group) which has active hydrogen which exists in the above-mentioned base material surface, and HX ****s (the following chemical equation (2)).

[0055]

[Formula 5]



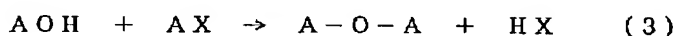
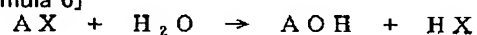
The molecular group which has a functional group which HX ****s and is expressed with said general formula (1) sticks to the substrate 1 surface as a result of this condensation reaction. It may carry out for accumulating and the above-mentioned degreasing may perform [which raises the adhesion performance to the substrate 1 surface of an adsorption solution] a surface treatment by a publicly known method conventionally.

[0056]The above-mentioned process is performed in a drying atmosphere (for example, 35% or less of relative humidity), and a thin film as shown in drawing 2 is formed in a substrate face. More, a part of chemical-absorption substance molecule in an adsorption solution combines with the reaction group of the substrate 1 surface, and the thin film is formed in details in the form where the non-admolecule 3 adhered on the admolecule 2 which stuck to this substrate further, or the non-admolecule 3 entered between the admolecules 2 which stuck to the substrate 1.

[0057]Next, an OH radical will be introduced into the chemical-absorption substance molecule which has a functional group which a reaction occurs between the chemical-absorption substance molecule and water molecule which have a functional group expressed with the above-mentioned general formula (1), and is expressed with the above-mentioned general formula (1) if said substrate is placed under wet atmosphere (for example, inside of the atmosphere). Between the chemical-absorption substance molecules which have a functional group expressed with the molecule into which this OH radical was introduced, and the above-mentioned general formula (1), HX ****s and both are combined (the following chemical equation (3)).

[0058]

[Formula 6]



This reaction occurs in said chemical-absorption substance molecule to which it stuck also between this non-admolecule and the non-admolecule of further others also between the non-admolecules which are not sticking to a substrate face, and a thin film is formed in a substrate face (a film formation process, S2). That is, the above-mentioned thin film turns into the thin film 4 as shown in drawing 3 by placing said substrate under wet atmosphere. In this state, the non-admolecule 3 has adhered to the thin film 4 formed in the substrate 1 surface. The thickness in particular of the above-mentioned thin film 4 is not restricted, but should just determine thickness according to the purpose of using a thin film. For example, when using this organic thin film for a liquid crystal orientation film, the monomolecular film which consists of admolecules should just be the thickness of the grade laminated from two-layer to 25 layers.

[0059]As a method of contacting a chemical-absorption substance to a substrate face, there is no restriction in particular and a publicly known method is applied. An adsorption solution and a substrate are specifically placed under the method of carrying out the spray of the adsorption solution to a base material surface, and a drying atmosphere, Fixed time immersion of the substrate is carried out into the gas-phase-adsorption method make the vaporized chemical-absorption substance adhere to a substrate face, and an adsorption solution, The dip method dried by a drying atmosphere after that, the spinner method which applies an adsorption solution to a substrate face by a spinner, the print processes which apply an adsorption solution to a substrate face with a printing machine, the slit coating-machine method which applies an adsorption solution to a substrate face using a slit coating machine, etc. are mentioned.

[0060]Then, while giving anisotropy to an admolecule by irradiating an organic thin film formed on the above-mentioned substrate, a crosslinking treatment process over which the above-mentioned photosensitive group carries out the photoreaction, and makes both admolecules construct a bridge is performed (a crosslinking treatment process, S3).

[0061]As a light with which it irradiates, it is preferred to use ultraviolet-rays linear polarized light. Publicly known methods, such as the method of obtaining via an un-absorbing type deviation separation element of a method, a deviation beam splitter, etc. obtained via an absorbed type polarizing plate as a method of obtaining linear polarized light, are used.

[0062]As a temperature at the time of exposure, although there is no restriction in particular, it is usually around 100 ** in temperature from near a room temperature.

[0063]Polarization ultraviolet rays with which it irradiates should just have wavelength distribution near 300-400 nm. The dose should just be 50 ~ 3000 mJ/cm² in general, for example in 365 nm. 0-90 degrees of angles of polarization

light and a substrate with which it irradiates to make are 45–90 degrees preferably.

[0064]As mentioned above, although orientation using light was explained, this invention is not limited to this and orientation may be carried out using the rubbing method.

[0065]A washing process which washes and removes an unadsorbed molecule adhering to this organic thin film surface may be performed (a washing process, S4). Since the non-admolecule 3 adhering to the organic thin film 4 surface of drawing 3 is removable, an organic thin film by which thickness was controlled can be obtained.

[0066]By the above-mentioned washing process, as a detergent which can be used, there is no restriction in particular and a publicly known detergent can be used conventionally. As a desirable detergent, removal of a detergent is an easy point after an end of a washing process, chloroform and alkylene glycols (for example, the ethylene glycol containing a polyethylene glycol.) Propylene glycols, butylene glycols, alkoxy alcohols. (For example, ethoxyethanol), etc. ketone (for example, acetone, methyl ethyl ketone, a diethyl ketone, methyl isobutyl ketone, an acetylacetone, etc.), heterocyclic compounds (for example, N-methyl-2-pyrrolidone etc.), etc. are mentioned. These detergents can be used even if, and it combines two or more sorts.

[0067]As the above-mentioned detergent, it is preferred that water content uses less than 1% of thing. It is because AX basis of a non-admolecule will react to water contained in a detergent and will form the structure of cross linkage, if water content exceeds the above-mentioned numerical value range. It is necessary to perform this washing process in a drying atmosphere. When washing a tunic by which a built up film was formed on a monomolecular film, it is for preventing AX basis of a non-admolecule or an admolecule reacting to water, and forming the structure of cross linkage.

[0068]As the above-mentioned substrate, it is applicable to any one sort of materials which consist of glass, metal, a metallic oxide, ceramics, a plastic, wood, stones, papers, cloth, etc. As a substrate of a liquid crystal orientation film, an electrode may be formed in one side of a substrate and may be formed in both sides. As construction material of an electrode, a thing of publicly known construction material, such as aluminum and ITO, can be used. Electrode shape may be what kind of shape, such as what was crooked into a burning [a straight line] character, and wiring shape of TFT.

[0069]When using for a liquid crystal display a substrate with which an organic thin film was formed as mentioned above, it is performed as follows, for example. An organic thin film (orienting film) is provided in a substrate which has an electrode as mentioned above (the 1st substrate). A substrate (even if it has an orienting film, it is not necessary to have) which has an electrode separately is prepared (the 2nd substrate). After carrying out alignment and carrying out adhesion fixing of the periphery of a substrate, carrying out an electrode surface inside for these two substrates, and maintaining a predetermined gap, a nematic liquid crystal is poured in between the 1st substrate and the 2nd substrate, for example, and it is considered as a liquid crystal cell. this liquid crystal cell — a law — a polarizing plate and a back light are arranged in accordance with a method, and a liquid crystal display of this invention is created.

[0070]

[Example]Below, the suitable example of this invention is described in detail in illustration. However, construction material, manufacturing conditions, etc. of a component which are indicated in this example are not the thing of those meanings limited to seeing but only mere illustration about the range of this invention, as long as there is no restrictive statement in particular.

[0071](Example 1) xylene and the silicone oil 96L (the product made from Shin-etsu Chemicals.) In liquid mixed by 1:100, about 100 ** of boiling points. As a molecule which has one sort of functional groups chosen from the organic-functions group expressed with a general formula (1). $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_4-O-(CH_2)_2-Si-O-Si(CH_3)_3$ was dissolved so that it might become about 0.1 % of the weight (adsorption solution A).

[0072]Next, the substrate for liquid crystal cells with which the ITO electrode stuck to glass was prepared as a substrate. Next, it cleaned in the air of 65% of relative humidity using the excimer lamp of a xenon by separating the distance between lamps from a substrate 2 mm, and glaring for about 50 seconds. Illumination with a wavelength [directly under a lamp] of 172 nm is 32 mW/cm².

Illumination was 20 mW/cm² when detached 2 mm like this example.

[0073]After neglecting this substrate for about 1 minute to pure-water-flows Mizushita, remove waterdrop thoroughly, it was made to dry with raising and an air gun, and pure processing of the substrate was carried out.

[0074]Next, the above-mentioned adsorption solution A is made to immerse the above-mentioned glass substrate for about 1 minute, and the back substrate was pulled up and it was made to dry by the drying atmosphere of 30% of relative humidity.

[0075]The thin film was formed on the glass substrate by placing the above-mentioned glass substrate into the air of 65% of relative humidity for about 5 minutes, without washing.

[0076]Next, the polarizing plate (Polaroid company HNP'B) was put on the above-mentioned glass substrate, and it was 1200-mJ/cm²-irradiated with ultraviolet radiation with a wavelength of 365 nm using the high-pressure mercury-vapor lamp of 500W.

[0077]Next, in N-methyl-2-pyrrolidone (the Kanto Kagaku make, the object for fluorometric analysis, 0.03% of water content), washing was performed for 10 minutes, and the substrate was pulled up, it dried in the air, and the non-monomolecular film of the monolayer was made from washing by immersion stirring. The liquid end direction was made parallel with the exposure direction at this time. When the thickness of the orienting film was measured using

the ellipsometry method, it was 6.5 nm and this thickness was the thickness of the non-monomolecular film, i.e., the latter film of accumulation, clearly (the refractive index of a polarization film is assumed to be 1.45).

[0078]Next, an orienting film side is made to counter and each liquid end direction is made to carry out antiparallel orientation of the substrate with an organic thin film (liquid crystal orientation film) and counter substrate which were created above. The spacer was made to intervene, the cell gap piled up at the interval which is 20 micrometers, poured in and carried out the nematic liquid crystal (the Merck Co. make, ZLI4792), and the liquid crystal cell was created.

[0079]When the orientation direction of the liquid crystal element in this liquid crystal cell was investigated using two polarizing plates, it was checked that the liquid crystal element is carrying out orientation in accordance with the liquid end direction. When visual observation of the oriented state was carried out, it excelled in the homogeneity of orientation. Disclination was not observed when observed using the polarization microscope. It was set to 360 when the ratio (contrast) of the absorbance at the time of white [of orientation] and black was measured.

[0080](Example 2) xylene and the silicone oil 96L (the product made from Shin-etsu Chemicals.) In liquid mixed by 1:100, about 100 ** of boiling points. As a molecule which has one sort of functional groups chosen from the organic-functions group expressed with a general formula (1). $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_4-O-(CH_2)_2-Si-O-Si(CH_3)_3$ was dissolved so that it might become about 0.3 % of the weight (adsorption solution B).

[0081]The non-monomolecular film of the monolayer was created like Example 1 except having used this adsorption solution B. When the thickness of the orienting film was measured using the ellipsometry method, it was 17.4 nm and this thickness was the thickness of the non-monomolecular film clearly (the refractive index of an orienting film is assumed to be 1.45). The liquid crystal cell was created like Example 1 using this organic thin film.

[0082]When the orientation direction of the liquid crystal element in this liquid crystal cell was investigated using two polarizing plates, it was checked that the liquid crystal element is carrying out orientation in accordance with the liquid end direction. When visual observation of the oriented state was carried out, it excelled in the homogeneity of orientation. Disclination was not observed when observed using the polarization microscope. It was set to 355 when the ratio (contrast) of the absorbance at the time of white [of orientation] and black was measured. The organic thin film of this example was the almost same contrast as the organic thin film of Example 1, although thickness was thick about 3 times from the organic thin film of Example 1.

[0083](Comparative example 1) xylene and the silicone oil 96L (the product made from Shin-etsu Chemicals.) In liquid mixed by 1:100, about 100 ** of boiling points. As a molecule which has one sort of functional groups chosen from the organic-functions group expressed with a general formula (1). $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_4-O-(CH_2)_2-Si-O-Si(CH_3)_3$ was dissolved so that it might become about 1 % of the weight (adsorption solution C).

[0084]After forming a thin film on a glass substrate like Example 1 using this adsorption solution C, it washed on condition of Example 1 first, it exposed on condition of Example 1 after that, and the organic thin film of the monomolecular film of the comparative example 1 was created. When the thickness of the orienting film was measured using the ellipsometry method, it was 1.2 nm and this thickness was the thickness of the monomolecular film clearly (the refractive index of an orienting film is assumed to be 1.45). The liquid crystal cell was created like Example 1 using this organic thin film.

[0085]When the orientation direction of the liquid crystal element in this liquid crystal cell was investigated using two polarizing plates, it was checked that the liquid crystal element is carrying out orientation in accordance with the liquid end direction. When visual observation of the oriented state was carried out, it excelled in the homogeneity of orientation. Disclination was not observed when observed using the polarization microscope. It was set to 320 when the ratio (contrast) of the absorbance at the time of white [of orientation] and black was measured.

[0086]From the above result, the organic thin film obtained in the example of this invention was more expensive, and contrast was excellent in the stacking tendency. This was considered to be because for the organic thin film of thickness of the example of this invention to be clearly thicker and for there to be much film constitution molecularity (i.e., since many photosensitive groups exist per membranous unit volume).

[0087]

[Effect of the Invention]As explained above, according to this invention, even if it is a non-monomolecular film, the organic thin film which has a uniform surface state can be provided. Since according to this invention the molecule to which it is not sticking directly combined with the substrate face and further two or more non-admolecules have combined with the molecule chemisorbed in the substrate face, control of thickness is easy by controlling the number of two or more of these united non-admolecules. Since the stable structure of cross linkage is obtained according to this invention, it excels in orientation restraining force.

[0088]According to the manufacturing method of this invention, the organic thin film of the stabilized structure of cross linkage which has a uniform surface state and where thickness was controlled can be manufactured efficiently.

[0089]If the organic thin film of this invention is used for a liquid crystal orientation film, the liquid crystal display which is excellent in a view angle characteristic can be provided.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a flow chart which shows the manufacturing process of the organic thin film concerning an embodiment of the invention.

[Drawing 2] A chemical-absorption molecule is a sectional view showing typically the state where it stuck to the substrate.

[Drawing 3] The chemical-absorption molecule which stuck to the substrate is a sectional view showing typically the state where it combined with the unadsorbed molecule in a substrate.

[Description of Notations]

- 1 Substrate
 - 2 Admolecule
 - 3 A non-admolecule
 - 4 Thin film
-

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-80512
(P2002-80512A)

(43)公開日 平成14年3月19日(2002.3.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ナ-マ-ト* (参考)
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48	2 H 0 9 0
G 0 2 F 1/1337	5 2 0	C 0 2 F 1/1337	5 2 0 4 J 0 1 1
G 0 9 F 9/00	3 1 3	C 0 9 F 9/00	3 1 3 5 G 4 3 5
	3 4 2		3 4 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願2000-270159(P2000-270159)	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成12年9月6日(2000.9.6)	(72)発明者	武部 尚子 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	大竹 忠 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	100101823 弁理士 大前 要

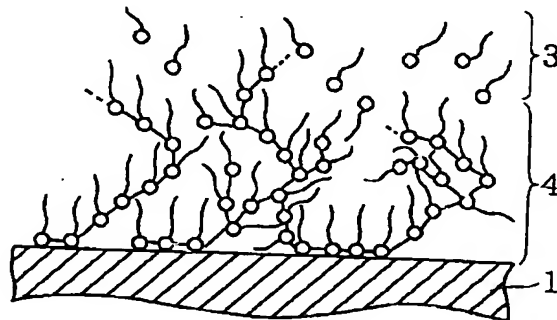
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機薄膜とその製造方法、ならびに液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示装置とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 一定の膜厚を有し、光の透過性に優れ、色度に相違を生じず、しかも配向規制力に優れた高品質な有機薄膜とその製造方法、液晶配向膜とそれを用いた液晶表示装置、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 有機薄膜であって、基板の表面に形成された薄膜であって、薄膜を構成する分子の一部が、基板表面に化学吸着し、前記基板表面に化学吸着している分子に、基板表面に吸着していない分子が結合してなるものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の表面に形成された薄膜であって、薄膜を構成する分子の一部が、基板表面に化学吸着し、前記基板表面に化学吸着している分子に、基板表面に直接吸着していない分子が結合してなる有機薄膜。

【請求項2】 前記薄膜が、前記未吸着の分子に、さらに複数の未吸着分子が結合して構成されるものである請求項1に記載の有機薄膜。

【請求項3】 前記基板表面に化学吸着している分子が、基板表面に存在する反応基の最大数よりも少ない数で、化学吸着している請求項1または2に記載の有機薄膜。

【請求項4】 前記薄膜を構成する各分子が感光性基を有しており、隣接する感光性基間で、前記感光性基同士が相互に架橋結合することにより、前記有機薄膜は架橋構造をなしている請求項1から3のいずれかに記載の有機薄膜。

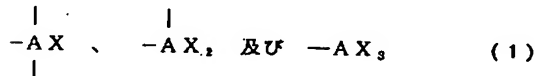
【請求項5】 前記薄膜は、複数分子が結合して単層を形成する非単分子膜であり、その膜厚が、0.5nm以上、25nm未満である請求項1から4のいずれかに記載の発明。

【請求項6】 感光性基を有する化学吸着物質を溶解した吸着溶液であって、吸着溶液を基板に接触させる操作により化学吸着物質を基板表面に化学吸着させることのできる最大分子数の2倍以上の分子数を有するものを、乾燥雰囲気下で、基板表面に接触させ、吸着溶液中の化学吸着物質分子を基板面に化学吸着させた後に、前記基板を湿潤雰囲気下に置くことで、吸着した前記化学吸着物質分子に基板表面に吸着していない未吸着分子を結合させ、該未吸着分子に更に他の未吸着分子を順次結合させて薄膜を形成する薄膜形成工程と、前記薄膜に光を照射し、吸着分子に異方性を付与するとともに、前記感光性基が光反応して薄膜構成分子同士を特定方向に架橋結合させる架橋結合工程とを、備えることを特徴とする有機薄膜の製造方法。

【請求項7】 前記感光性基を有する化学吸着物質を溶解した吸着溶液の濃度が、0.5重量%以下である、請求項6に記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項8】 前記化学吸着物質として、下記一般式(1)で表される官能基群から選ばれる1種の官能基を有する分子を含むものを使用する、請求項6または7に記載の有機薄膜の製造方法。

【化1】



(式中、Aはケイ素、ゲルマニウム、スズ、チタン及びジルコニウムから選ばれる1種の原子を表しており、Xはハロゲン、アルコキシ基及びイソシアネート基から選ばれる1種の官能基を表している。)

【請求項9】 前記照射する光が、紫外線偏光光である、請求項6から8のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項10】 前記架橋結合工程後に、前記基板表面に付着した遊離の未吸着分子を、洗浄剤を用いて洗浄して除去する洗浄工程を付加したことを特徴とする、請求項6から9のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法。

【請求項11】 請求項1から5のいずれかに記載の有機薄膜を用いた液晶配向膜。

【請求項12】 少なくとも、対向する一対の基板と、前記一対の基板のうち少なくとも表示電極を有する基板の表面に形成された液晶配向膜と、前記対向する一対の基板間に封入された液晶とを備える液晶表示装置であって、

前記液晶配向膜が、請求項11に記載の液晶配向膜であることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項13】 感光性基を有する化学吸着物質を溶解した吸着溶液であって、吸着溶液を基板に接触させる操作により化学吸着物質分子を基板表面に化学吸着させることのできる最大分子数の2倍以上の分子数を有するものを、乾燥雰囲気下で、基板表面に接触させ、吸着溶液中の化学吸着物質分子を基板面に化学吸着させた後に、前記基板を湿潤雰囲気下に置くことで、吸着した前記化学吸着物質分子に基板表面に吸着していない未吸着分子を結合させ、該未吸着分子に更に他の未吸着分子を順次結合させて薄膜を形成する薄膜形成工程と、前記薄膜に光を照射し、吸着分子に異方性を付与するとともに、前記感光性基が光反応して薄膜構成分子同士を特定方向に架橋結合させる架橋結合工程と、前記液晶配向膜付き基板と、少なくとも対向電極を有する対向基板とを、表示電極の形成された面を内側にして所定のセルギャップを設けて重ね合わせた後、量基板の間に液晶を配置する液晶セル形成工程と、を少なくとも備える液晶表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機薄膜とその製造方法、ならびに液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示装置とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】材料表面に目的とする機能性分子を薄膜として分子の構造や配向を整えて修飾し、機能性材料としての活用が試みられている。とくに、有機薄膜は、有機分子の光反応性を利用して、液晶配向膜として使用されている。液晶分子の配向性は、有機薄膜の表面状態の影響を受ける。このため、均一な表面状態を得るため、単分子膜あるいは単分子累積膜が使用されている。

【0003】基板表面に化学吸着物質を化学吸着させた均一な単分子膜を作るためには、基板表面に存在する反応基と化学吸着物質分子との反応が十分に行われること

が必要である。このため、接触させる化学吸着物質を溶解した吸着溶液の濃度を大きくして、基板表面に存在する反応基に対して化学吸着物質分子の数が大過剰となるようにして、基板表面に接触させている。光官能基を有する化合物を用いて作られる有機薄膜および液晶配向膜は、このように被膜を形成した後、基板表面に存在し、基板表面に吸着していない化学吸着物質を洗浄剤で洗浄・除去した後に、基板表面に紫外光を照射して得られる。

【0004】しかし、このように露光前に洗浄する方法では、露光後に膜に付着した無機物や有機物が除去されない。また、露光により重合しなかった基板に未吸着で配向に寄与しない化学吸着物質を取り除くことができず、配向に悪影響を与える。

【0005】一方、基板表面に存在する反応基に対して化学吸着物質分子の数が大過剰となるようにして薄膜を形成した後、露光して洗浄を行うと、基板表面に吸着していない分子間でも架橋結合するため、均一な表面状態を有する膜ができず、光の透過性や色度に相違を生ずる恐れがある。また、基板表面に吸着していない分子が基板表面近傍に多く存在するため、基板表面に化学吸着している分子間では露光量が不足するため、十分に架橋結合できず、薄膜の配向規制力が低下する恐れがある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、その目的は、一定の膜厚を有し、光の透過性に優れ、色度に相違を生じず、しかも配向規制力に優れた高品質な有機薄膜とその製造方法、液晶配向膜とそれを用いた液晶表示装置、およびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、以下の発明を見出し、本発明を完成した。

【0008】請求項1に記載の発明は、有機薄膜であって、基板の表面に形成された薄膜であって、薄膜を構成する分子の一部が、基板表面に化学吸着し、前記基板表面に化学吸着している分子に、基板表面に直接吸着していない分子が結合してなるものである。

【0009】この有機薄膜は、基板表面に化学吸着している分子がさらに他の分子との結合基を有しており、この結合基を介して基板表面に未吸着の他の分子と結合しているものである。すなわち、本発明の有機薄膜は、単分子膜ではない。しかし、本発明の有機薄膜は、膜を構成する分子の数が単位体積あたりで多いので、膜密度が大きくなり、均一な表面状態を有する有機薄膜を得ることができる。また、すべての分子が化学結合しているので、機械的強度や耐久性に優れた有機薄膜を得ることができる。

【0010】なお、化学吸着物質分子における未吸着分

子との結合基の位置は、特に制限されない。具体的には、基板との結合基と同一の部位にあっても、その他の部位にあってもよい。上記結合基が、基板表面に化学吸着している分子の最表面にある場合を除けば、基板表面に化学吸着している分子同士は、他の分子が入り込めるだけの隙間をもって化学吸着している必要がある。他の分子が、基板表面に化学吸着している分子と結合できないからである。

【0011】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の有機薄膜であって、前記薄膜が、前記未吸着の分子に、さらに複数の未吸着分子が結合して構成されるものである。

【0012】本発明の有機薄膜は前記未吸着の分子にさらに複数の未吸着分子が結合しているので、結合している未吸着分子の数を制御することにより、膜厚の制御を容易にすることができる。また、これらの未吸着分子は、化学結合しているので、機械的強度や耐久性に優れた有機薄膜を得ることができる。

【0013】請求項3に記載の有機薄膜は、請求項1または2に記載の有機薄膜であって、前記基板表面に化学吸着している分子が、基板表面に存在する反応基の最大数よりも少ない数で、化学吸着しているものである。

【0014】上記のように、基板表面に化学吸着している分子間に、他の分子が入り込めるだけの隙間があれば、化学吸着している分子に他の分子が結合できる。しかし、基板表面上に存在する反応基の数が多の場合、化学吸着物質分子がすべての反応基と吸着すると、基板表面に化学吸着している分子間に他の分子が入り込めるだけの隙間がない場合を生じ、他の分子と結合できない。この場合に、前記基板表面に化学吸着している分子が、基板表面に存在する反応基の最大数よりも少ない数で、化学吸着していれば、他の分子が入り込めるだけの隙間を生ずるので、他の分子と結合でき、本発明の有機薄膜が得られる。

【0015】請求項4に記載の発明は、請求項1から3のいずれかに記載の有機薄膜であって、前記薄膜を構成する各分子が感光性基を有しており、隣接する感光性基間で、前記感光性基同士が相互に架橋結合することにより、前記有機薄膜は架橋構造をなしているものである。

【0016】この構成によると、前記薄膜を構成する各分子が感光性基を有しているので、光照射することによりこの感光性基同士が相互に架橋結合する。すなわち、得られる有機薄膜は、基板表面に化学吸着している分子同士だけでなく、基板表面に化学吸着している分子と基板表面に吸着していない分子間、および基板表面に吸着していない分子同士で架橋結合しているものである。この結果、安定した架橋構造が得られ、配向規制力に優れた有機薄膜を得ることができる。

【0017】請求項5に記載の発明は、請求項1から4のいずれかに記載の発明であって、前記薄膜は、複数分

子が結合して単層を形成する非単分子膜であり、その膜厚が、0.5 nm以上、25 nm未満であるものである。

【0018】本発明の有機薄膜は、複数分子が結合して単層を形成する非単分子膜である。単分子膜ではないが、単層中に複数分子が含まれているので、単位体積あたりに存在する分子数が多くなるため、配向規制力に優れた有機薄膜が得られる。また、その膜厚が、0.5 nm以上、25 nm未満であるので、透明性に優れた有機薄膜が得られる。

【0019】請求項6に記載の発明は、有機薄膜の製造方法であって、感光性基を有する化学吸着物質を溶解した吸着溶液であって、吸着溶液を基板に接触させる操作により化学吸着物質を基板表面に化学吸着させることのできる最大分子数の2倍以上の分子数を有するものを、乾燥雰囲気下で、基板表面に接触させ、吸着溶液中の化学吸着物質分子を基板面に化学吸着させた後に、前記基板を湿润雰囲気下に置くことで、吸着した前記化学吸着物質分子に基板表面に吸着していない未吸着分子を結合させ、該未吸着分子に更に他の未吸着分子を順次結合させて薄膜を形成する薄膜形成工程と、前記薄膜に光を照射し、吸着分子に異方性を付与するとともに、前記感光性基が光反応して薄膜構成分子同士を特定方向に架橋結合させる架橋結合工程とを、備えることを特徴とする。

【0020】従来、化学吸着法により、単分子膜を作る場合には、基板表面に存在する反応基と化学吸着物質分子との接触回数を増加させるため、反応基に対する化学吸着物質分子が大過剰（例えば、化学吸着物質を基板表面に化学吸着させることのできる最大分子数の20倍以上の分子数）となるように、高濃度の吸着溶液を使用した。このため、基板上に付着した吸着溶液中に未吸着分子の数が多く、この状態で、湿润雰囲気下におくと、吸着分子と未吸着分子との反応が急激に進み、膜厚が厚く、所によっては凹凸の大きな膜が形成されるため、透明で均一な表面状態の単分子膜が得られない。一方、本発明の方法によれば、感光性基を有する化学吸着物質を溶解した吸着溶液の濃度は、通常単分子膜を作る場合に比べて低濃度（例えば、化学吸着物質を基板表面に化学吸着させることのできる最大分子数の2倍以上の分子数）で接触させる。基板上に付着した吸着溶液中に存在する未吸着分子の数は少ない。この状態で、前記基板を湿润雰囲気下に置くと、もともと吸着溶液の濃度が薄いために分子間の反応が急激に進んだとしても、膜厚が薄く、膜の凹凸も小さくなり、複数分子が結合して単層を形成する透明で均一な表面状態の非単分子膜を製造できる。

【0021】ここで、化学吸着物質を基板表面に化学吸着させることのできる最大分子数の2倍以上の分子数からなる化学吸着物質を基板表面に付与することのできるものとしたのは、以下の理由による。すなわち、化学吸

着物質を基板表面に化学吸着させることのできる最大分子数の2倍以上の分子数になるように基板表面に付与できれば、基板表面に単分子膜ではないがある程度の密度で分子が化学吸着することができる。また、基板表面に存在する未吸着分子は、前記化学吸着分子と結合できる程度存在する。この結果、化学吸着した化学吸着物質分子と未吸着の分子とが結合して均一な表面形状の薄膜を形成できる。一方、これより化学吸着物質の分子数が少ないと、基板表面に存在する反応基と化学吸着物質分子との接触回数が不十分となり、低密度の化学吸着物質分子しか基板に吸着されない。また、基板表面に存在する未吸着分子も、十分に存在していない。この結果、化学吸着した化学吸着物質分子と未吸着の分子とが結合して均一な表面形状の薄膜を形成できない。

【0022】化学吸着物質を基板表面に化学吸着させることのできる最大分子数の上限としては、該最大分子数の10倍程度であればよい。分子数がこの程度までの化学吸着物質を基板表面に化学吸着させると、透明で均一な表面状態の非単分子膜が得られる。

【0023】なお、前記化学吸着物質を基板表面に化学吸着させることのできる最大分子数は、個別具体的に、使用する基板に使用する化学吸着物質を実際に吸着させて、最大吸着分子数を求めればよい。例えば、基板表面上に単分子膜を作り、その赤外吸収スペクトルを解析することのできる最大分子数が決定できる。

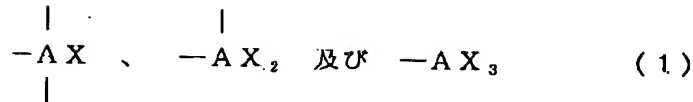
【0024】前記薄膜形成工程で形成された薄膜に光を照射することにより、吸着分子に異方性を付与されるとともに、前記感光性基が光反応して薄膜構成分子同士が特定方向に架橋結合され、立体的に安定した有機薄膜が得られる。

【0025】請求項7に記載の発明は、請求項6に記載の有機薄膜の製造方法であって、前記感光性基を有する化学吸着物質を溶解した吸着溶液の濃度が、0.5重量%以下であるものである。

【0026】上記のように、本発明の方法によれば、感光性基を有する化学吸着物質を溶解した吸着溶液の濃度は、通常単分子膜を作る場合に比べて低濃度で接触させる。具体的には、使用する化学吸着物質の分子量により異なるが、従来の吸着溶液の濃度（約1重量%～約2重量%程度）より薄くする必要がある。0.5重量%以下の濃度で、吸着溶液を基板表面に接触させることで、複数分子が結合して単層を形成する非単分子膜を製造できる。

【0027】請求項8に記載の発明は、請求項6または7に記載の有機薄膜の製造方法であって、前記化学吸着物質として、下記一般式(1)で表される官能基群から選ばれる1種の官能基を有する分子を含むものを使用するものである。

【化2】



(式中、Aはケイ素、ゲルマニウム、スズ、チタン及びジルコニウムから選ばれる1種の原子を表しており、Xはハロゲン、アルコキシ基及びイソシアネート基から選ばれる1種の官能基を表している。)

【0028】この方法によれば、上記一般式(1)で表される官能基群から選ばれる1種の官能基と、基板上に存在する活性水素を有する官能基との間で共有結合させることにより、分子を基板上に化学吸着させることができる。具体的には、基板上にヒドロキシル基(OH基)が存在する場合、このOH基と-AX基との間でHXの脱離反応が生じる。これにより、吸着分子は、-A-O-結合を介して基板上に化学吸着する。この結果、吸着分子を基板上に強固に結合固定させることができ、密着性及び耐剥離性に優れた有機薄膜を製造できる。

【0029】請求項9に記載の発明は、請求項6から8のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法であって、前記照射する光が、紫外線偏光光である、ものである。

【0030】この方法によれば、偏光光を照射することで、偏光方向と平行な薄膜を構成する分子(吸着分子)の光官能性の原子-原子結合部分に光エネルギーを作用させて、該部分の化学反応を励起させることにより、薄膜構成分子を相互に架橋反応させ、一方向の規制力を付与する。この結果、薄膜に熱安定性を付与できる。

【0031】請求項10に記載の発明は、請求項6から9のいずれかに記載の有機薄膜の製造方法であって、前記架橋結合工程後に、前記基板表面に付着した遊離の未吸着分子を、洗浄剤を用いて洗浄して除去する洗浄工程を付加したことを特徴とする。

【0032】本発明の有機薄膜は薄膜を形成した後にさらに架橋結合しているので、構造的に安定した薄膜が得られている。したがって、前記基板表面に付着した遊離の未吸着分子を洗浄剤を用いて洗浄しても、形成された薄膜が剥がれ落ちることはなく、効果的に洗浄できる。また、遊離の未吸着分子を除去できるので、均一な表面状態の薄膜が得られる。

【0033】請求項11に記載の発明は、請求項1から5のいずれかに記載の有機薄膜を用いた液晶配向膜である。

【0034】上記のように請求項1から5のいずれかに記載の有機薄膜を用いると、機械的強度、耐久性、配向規制力、透明性に優れた液晶配向膜を提供できる。

【0035】請求項12に記載の発明は、少なくとも、対向する一対の基板と、前記一対の基板のうち少なくとも表示電極を有する基板の表面に形成された請求項11

に記載の液晶配向膜と、前記対向する一対の基板間に封入された液晶とを備える液晶表示装置である。

【0036】本発明に係る液晶配向膜を液晶表示装置に用いると、配向規制力、コントラストに優れた液晶表示装置を提供できる。

【0037】請求項13に記載の発明は、液晶表示装置の製造方法であって、感光性基を有する化学吸着物質を溶解した吸着溶液であって、吸着溶液を基板に接触させる操作により化学吸着物質分子を基板表面に化学吸着させることのできる最大分子数の2倍以上の分子数を有するものを、乾燥雰囲気下で、基板表面に接触させ、吸着溶液中の化学吸着物質分子を基板表面に化学吸着させた後に、前記基板を湿润雰囲気下に置くことで、吸着した前記化学吸着物質分子に基板表面に吸着していない未吸着分子を結合させ、該未吸着分子に更に他の未吸着分子を順次結合させて薄膜を形成する薄膜形成工程と、前記薄膜に光を照射し、吸着分子に異方性を付与するとともに、前記感光性基が光反応して薄膜構成分子同士を特定方向に架橋結合させる架橋結合工程と、前記液晶配向膜付き基板と、少なくとも対向電極を有する対向基板とを、表示電極の形成された面を内側にして所定のセルギャップを設けて重ね合わせた後、量基板の間に液晶を配置する液晶セル形成工程と、を少なくとも備えるものである。

【0038】上記の方法によると、表示性能に優れた信頼性の高い液晶表示装置を、容易に製造できる。

【0039】

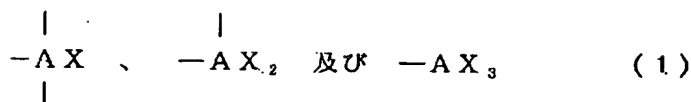
【発明の実施の形態】本発明に係る有機薄膜は、薄膜を構成する分子の一部が、基板表面に化学吸着し、前記基板表面に化学吸着している分子に、基板表面に吸着していない分子が結合してなる。

【0040】薄膜を構成する分子は、分子中に基板と化学結合する官能基を有する分子である。このような分子を用いると、化学結合により強固に結合できるので、密着性、耐剥離性に優れた有機薄膜を提供できる。さらに、この薄膜を構成する分子は、他の分子と化学結合する官能基を有している必要がある。前記基板表面に化学吸着している分子に、基板表面に直接吸着していない分子が結合する必要があるからである。

【0041】好ましい薄膜を構成する分子としては、例えば、下記一般式(1)で表される官能基群から選ばれる1種の官能基を有する分子が挙げられる。

【0042】

【化3】



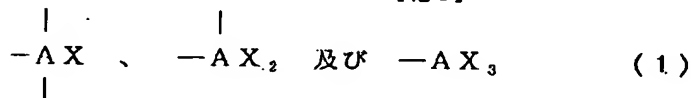
(式中、Aはケイ素、ゲルマニウム、スズ、チタン及びジルコニウムから選ばれる1種の原子を表しており、Xはハロゲン、アルコキシ基及びイソシアネート基から選ばれる1種の官能基を表している。)

なお、ハロゲンとしては、フッ素F、塩素Cl、臭素Br、ヨウ素Iなどが挙げられるが、基材との反応性の点では、Clが好ましい。

【0043】このXが、基材表面の例えばヒドロキシル基(OH基)などの活性水素を有する基と反応して、HXの脱離反応を生じ、分子が基材表面に化学吸着する。また、上記一般式(1)で表される官能基群から選ばれる1種の官能基を有する分子は、X基を少なくとも2つ有していることが好ましい。基板表面への化学吸着に関与していないX基を他の分子との結合に用いることができるからである。なお、Aに結合しているX以外の結合基が他の分子との反応基を有していてもよい。

【0044】また、上記基材表面に存在する活性水素を有する官能基としては、水素を供与できる官能基であれば、特に制限されず、上記水酸基の他に、カルボキシル基、アミノ基、チオール基、スルフィン酸基、スルホン酸基などが挙げられる。さらに、上記官能基の活性水素が、それぞれアルカリ金属又はアルカリ土類金属で置換された官能基であってもよい。基材表面に活性水素を有する官能基が存在しないか、存在していても少ない場合は、基材表面に活性水素を有する官能基を付与する処理をすればよい。この処理は、例えばコロナ放電処理、UV/オゾン処理、酸素プラズマ処理、過マンガン酸カリウム溶液等の化合物酸化剤処理などの公知の方法で行う。

【0045】本発明の有機薄膜は、前記活性水素を有する基板上に直接吸着させるだけでなく、他の物質層を介して間接的に吸着させることもできる。このような他の物質層としては、特に限定されるものではないが、好ましくは表面にOH基、COOH基、NH基、NH₂基、SH基等の親水性基を有する層である。他の物質層としては、具体的には、SiO₂層、TiO₂層などが挙げられる。



(式中、Aはケイ素、ゲルマニウム、スズ、チタン及びジルコニウムから選ばれる1種の原子を表しており、Xはハロゲン、アルコキシ基及びイソシアネート基から選ばれる1種の官能基を表している。)

なお、この吸着溶液の調整は、相対湿度35%以下の乾

【0046】上記一般式(1)で表される官能基群から選ばれる1種の官能基を有する分子において、Aに結合しているX以外の官能基は、特に制限されず、有機薄膜の使用目的に応じて適宜選択できる。例えば、炭素数1~30の直鎖状炭化水素基、芳香族炭化水素基、直鎖状シロキサン結合基などが挙げられる。

【0047】ただし、本発明に用いる化学吸着物質は、感光性基を有している必要がある。

【0048】上記Aに結合しているX以外の官能基がさらに感光性基としての機能を有するためには、例えば上記直鎖状炭化水素基または直鎖状シロキサン結合基の末端又は一部に、あるいは芳香族炭化水素基の置換基に、炭素-炭素二重結合基、炭素-炭素三重結合基、3フッ化炭素基(-CF₃)、フェニル基(-C₆H₅)、アリール基(-C₆H₄-)、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、アルコキシ基(-OR、但しRは、アルキル基を表す)、シアノ基(-CN)、アミノ基(-NH₂)、イミノ基(=NH)、ヒドロキシル基(-OH)、カルボニル基(=CO)、エステル基(-COO-)、カルボキシル基(-COOH)、アルデヒド基(-CHO)およびチオール基(-SH)からなる群より選ばれる少なくとも一つの有機基を有していればよい。

【0049】これらの有機基は、単独でもよいが、複数の有機基が結合した形態で、上記直鎖状炭化水素基または直鎖状シロキサン結合基の末端又は一部を構成していても、あるいは芳香族炭化水素基の置換基を構成していてもよい。具体的には、カルコン基、シンナモイル基、メタクリル基などが挙げられる。

【0050】以下に、本発明に係る有機薄膜の製造方法について、図1を参照しながら、詳述する。まず、非水系溶媒に、感光性基を有する化学吸着物質、例えば、下記一般式(1)で表される官能基を有する化学吸着物質を溶解した吸着溶液を調整する(吸着溶液調整工程、S1)。

【0051】

【化4】

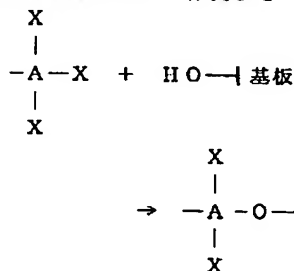
爆発雰囲気下で行うことが好ましい。

【0052】吸着溶液の濃度は、基板表面に存在する反応基の最大数より2倍以上多い化学吸着物質分子数を有するものを用いる。具体的には、使用する化学吸着物質により異なり、その濃度は、適宜選択できるが、通常

0.5重量%以下、例えば0.1重量%程度である。

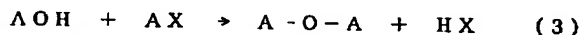
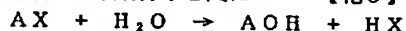
【0053】使用する非水性有機溶媒としては、具体的にはヘキサデカン、オクタンなどの鎖状脂肪族炭化水素、ビシクロヘキシルなどの環状炭化水素、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、トリクレンなどの有機ハロゲン化物、ジメチルシリコーン、ヘキサメチルジシロキサンなどのシロキサンなどが挙げられる。これらの非水性有機溶媒は、単独でも、二種以上混合して使用してもよい。

【0054】次に、上記吸着溶液作製工程にて作製した



この縮合反応の結果、HXが脱離して前記一般式(1)で表される官能基を有する分子群が基板1表面に吸着する。なお、上記脱脂は、吸着溶液の基板1表面に対する付着性能を向上させるために行うものであり、その他にも従来公知の方法で表面処理を行ってもよい。

【0056】上記工程は、乾燥雰囲気中(例えば、相対湿度35%以下)で行われ、図2に示すような薄膜が基板表面に形成される。より詳細には、吸着溶液中の化学吸着物質分子の一部が基板1表面の反応基と結合し、さらにこの基板に吸着した吸着分子2の上に未吸着分子3が付着した、あるいは基板1に吸着した吸着分子2間に



この反応は、吸着した前記化学吸着物質分子に基板表面に吸着していない未吸着分子の間でも、該未吸着分子と更に他の未吸着分子の間でも起こり、基板表面に薄膜が形成される(薄膜形成工程、S2)。すなわち、前記基板を湿润雰囲気下に置くことで、上記薄膜は、図3に示すような薄膜4となる。この状態では、基板1表面に形成された薄膜4に未吸着分子3が付着している。上記薄膜4の膜厚は特に制限されず、薄膜を使用する目的に応じて、膜厚を決定すればよい。例えばこの有機薄膜を液晶配向膜に用いる場合には、吸着分子からなる単分子膜が2層から25層に積層した程度の厚みであればよい。

【0059】基板表面に化学吸着物質を接触させる方法としては、特に制限はなく、公知の方法が適用される。具体的には、吸着溶液を基材表面にスプレーする方法、乾燥雰囲気下に吸着溶液と基板とを置き、気化した化学吸着物質を基板表面に付着させる気相吸着法、吸着溶液

吸着溶液を、有機溶剤等で予めよく洗浄した基材に接触させた後、溶媒を除去すると、上記一般式(1)で表される化学吸着物質が基材表面に化学吸着して固定される。より詳しくは、上記一般式(1)で表される官能基を有する化学吸着物質分子と上記基材表面に多数存在する活性水素を有する官能基(例えば、水酸基)との間で縮合反応が起こり、HXが脱離する(下記化学反応式(2))。

【0055】

【化5】

未吸着分子3が入り込んだ形で薄膜が形成されている。

【0057】次に、前記基板を湿润雰囲気下(例えば大気中)に置くと、上記一般式(1)で表される官能基を有する化学吸着物質分子と水分子との間で反応が起こり、上記一般式(1)で表される官能基を有する化学吸着物質分子にOH基が導入される。このOH基が導入された分子と上記一般式(1)で表される官能基を有する化学吸着物質分子との間で、HXが脱離して、両者は結合する(下記化学反応式(3))。

【0058】

【化6】

中に基板を一定時間浸漬し、その後乾燥雰囲気中で乾燥させるディップ法、吸着溶液をスピナーによって基板表面に塗布するスピナー法、吸着溶液を印刷機によって基板表面に塗布する印刷法、吸着溶液をスリットコーターを用いて基板表面に塗布するスリットコーター法などが挙げられる。

【0060】続いて、上記基板上に形成された有機薄膜に光を照射することにより、吸着分子に異方性を付与するとともに、上記感光性基が光反応して吸着分子相互を架橋させる架橋処理工程を行う(架橋処理工程、S3)。

【0061】照射する光としては、紫外線直線偏光光を用いることが好ましい。直線偏光光を得る方法としては、吸収型の偏光板を介して得る方法、偏向ビームスプリッターなどの非吸収型の偏向分離素子を介して得る方法など、公知の方法が用いられる。

【0062】露光時の温度としては、特に制限はない

が、通常、室温付近から100℃前後の温度である。

【0063】照射する偏光紫外線は、300～400nm付近に波長分布を有するものであればよい。照射量は、例えば365nmで概ね50～3000mJ/cm²であればよい。また、照射する偏光光と基板とのなす角は、0～90°、好ましくは、45～90°である。

【0064】以上、光を用いた配向について説明したが、本発明は、これに限定されるものでなく、ラビング法を用いて、配向してもよい。

【0065】さらに、この有機薄膜表面に付着した未吸着の分子を洗浄して除去する洗浄工程を行ってもよい（洗浄工程、S4）。図3の有機薄膜4表面に付着した未吸着分子3が除去できるので、膜厚の制御された有機薄膜を得ることができる。

【0066】上記洗浄工程で、使用できる洗浄剤としては、特に制限はなく、従来公知の洗浄剤が使用できる。好ましい洗浄剤としては、洗浄工程終了後、洗浄剤の除去が容易な点で、クロロホルム、アルキレングリコール類（例えば、ポリエチレングリコールを含むエチレングリコール類、プロピレングリコール類、ブチレングリコール類）、アルコキシアルコール類（例えば、エトキシエタノールなど）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトンなど）、複素環式化合物（例えば、N-メチル-2-ピロリドンなど）などが挙げられる。これらの洗浄剤は、単独でも、2種以上組み合わせても使用できる。

【0067】上記洗浄剤として、含水率が1%未満のものをを用いることが好ましい。含水率が上記数値範囲を超えると、未吸着分子のAX基が洗浄剤に含まれる水と反応して架橋構造を形成するからである。この、洗浄工程は、乾燥雰囲気中で行う必要がある。単分子膜上に累積膜が形成された被膜を洗浄する場合、未吸着分子や吸着分子のAX基が水と反応して架橋構造を形成することを防ぐためである。

【0068】上記基板としては、ガラス、金属、金属酸化物、セラミックス、プラスチック、木材、石材、紙および布等からなるいずれか1種の材料に適用できる。また、液晶配向膜の基板としては、電極は基板の片面に形成されていても良いし、両面に形成されていてもよい。電極の材質としては、アルミニウムやITOなどの公知の材質のものが使用できる。電極形状は、ストレート線状のものやくの字に屈曲したもの、TFEの配線形状など、どのような形状であってもよい。

【0069】上記のようにして有機薄膜が形成された基板を液晶表示装置に用いる場合は、例えば、以下のようになる。電極を有する基板に、上記のようにして有機薄膜（配向膜）を設ける（第1の基板）。別途電極を有する基板（配向膜を有していても有していなくてもよい）を用意する（第2の基板）。この2つの基板を、電極面

を内側にして所定の間隙を保ちつつ位置合わせし、基板の周縁を接着固定した後、第1の基板と第2の基板の間に、例えばネマチック液晶を注入し、液晶セルとする。この液晶セルに定法に従って偏光板およびバックライトを配置して、本発明の液晶表示装置を作成する。

【0070】

【実施例】以下に、本発明の好適な実施例を例示的に詳しく説明する。但し、この実施例に記載されている構成要素の材質や製造条件等は、特に限定的な記載がない限りは、本発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のものではなく、単なる例示に過ぎない。

【0071】（実施例1）キシレンとシリコンオイル96L（信越化学（株）製、沸点約100℃）を1：100で混合した液に、一般式（1）で表される官能群から選ばれる1種の官能基を有する分子としてC₆H₅-CH=CH-CO-C₆H₄-O-(CH₂)₂-Si-O-Si(CH₃)₃を約0.1重量%となるように溶解させた（吸着溶液A）。

【0072】次に、基板として、ガラスにITO電極が付いた液晶セル用基板を準備した。次に、キセノンのエキシマランプを用いて、相対湿度65%の空气中で、基板とランプ間の距離を2mm離して、約50秒間照射し、クリーニングを行った。ランプ直下の波長172nmの照度は、32mW/cm²であり、本実施例のように2mm離すと、照度は20mW/cm²であった。

【0073】この基板を純水流水下に約1分間放置した後、引き上げ、エアガンで水滴を完全に除去し、乾燥させて、基板を洗浄処理した。

【0074】次に、相対湿度30%の乾燥雰囲気中で、上記吸着溶液Aに、上記ガラス基板を約1分間浸漬させ、その後基板を引き上げて乾燥させた。

【0075】上記ガラス基板を、洗浄を行わずに、相対湿度65%の空气中に、約5分置くことで、ガラス基板上に薄膜を形成した。

【0076】次に、上記ガラス基板に、偏光板（ホロイド社HNP'B）を重ね、500Wの高圧水銀灯を用い、波長365nmの紫外光を1200mJ/cm²照射した。

【0077】次に、N-メチル-2-ピロリドン（関東化学社製、蛍光分析用、含水率0.03%）中で、浸漬攪拌による洗浄で、10分間洗浄を行い、基板を引き上げて空气中で乾燥し、単層の非単分子膜を作った。なお、このとき、液切り方向は、露光方向と平行にした。エリアソメトリー法を用いて、配向膜の膜厚を測定したところ、6.5nmであり、この膜厚は明らかに非単分子膜、すなわち累積状膜の膜厚であった（偏光膜の屈折率を1.45と仮定）。

【0078】次に上記で作成した有機薄膜（液晶配向膜）付き基板と対向基板とを配向膜面を対向させ、かつそれぞれの液切り方向がアンチパラレル配向するように

して、スペーサーを介在させて、セルギャップが20 μ mの間隔で重ね合わせ、ネマチック液晶(メルク社製、ZLI4792)を注入してして、液晶セルを作成した。

【0079】この液晶セルにおける液晶分子の配向方向を2枚の偏光板を用いて調べたところ、液晶分子が液切り方向に沿って配向していることが確認された。配向状態を目視観察したところ、配向の均一性に優れていた。偏光顕微鏡を用いて観察したところ、ディスクリネーションは、観察されなかった。また、配向の白時と黒時の吸光度の比(コントラスト)を測定したところ360となった。

【0080】(実施例2)キシレンとシリコンオイル96L(信越化学(株)製、沸点約100℃)を1:100で混合した液に、一般式(1)で表される官能群から選ばれる1種の官能基を有する分子として $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_4-O-(CH_2)_2-Si-O-Si(CH_3)_3$ を約0.3重量%となるように溶解させた(吸着溶液B)。

【0081】この吸着溶液Bを用いた以外は、実施例1と同様にして単層の非単分子膜を作成した。なお、エリブソメトリー法を用いて、配向膜の膜厚を測定したところ、17.4nmであり、この膜厚は明らかに非単分子膜の膜厚であった(配向膜の屈折率を1.45と仮定)。この有機薄膜を用いて、実施例1と同様にして、液晶セルを作成した。

【0082】この液晶セルにおける液晶分子の配向方向を2枚の偏光板を用いて調べたところ、液晶分子が液切り方向に沿って配向していることが確認された。配向状態を目視観察したところ、配向の均一性に優れていた。偏光顕微鏡を用いて観察したところ、ディスクリネーションは、観察されなかった。また、配向の白時と黒時の吸光度の比(コントラスト)を測定したところ355となった。本実施例の有機薄膜は、実施例1の有機薄膜より膜厚は約3倍厚くなっているが、実施例1の有機薄膜とほぼ同じコントラストであった。

【0083】(比較例1)キシレンとシリコンオイル96L(信越化学(株)製、沸点約100℃)を1:100で混合した液に、一般式(1)で表される官能群から選ばれる1種の官能基を有する分子として $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_4-O-(CH_2)_2-Si-O-Si(CH_3)_3$ を約1重量%となるように溶解した(吸着溶液C)。

【0084】この吸着溶液Cを用いて、実施例1と同様にガラス基板上に薄膜を形成した後、まず実施例1の条件で洗浄を行い、その後に実施例1の条件で露光して比較例1の単分子膜の有機薄膜を作成した。なお、エリブ

ソメトリー法を用いて、配向膜の膜厚を測定したところ、1.2nmであり、この膜厚は明らかに単分子膜の膜厚であった(配向膜の屈折率を1.45と仮定)。この有機薄膜を用いて、実施例1と同様にして、液晶セルを作成した。

【0085】この液晶セルにおける液晶分子の配向方向を2枚の偏光板を用いて調べたところ、液晶分子が液切り方向に沿って配向していることが確認された。配向状態を目視観察したところ、配向の均一性に優れていた。偏光顕微鏡を用いて観察したところ、ディスクリネーションは、観察されなかった。また、配向の白時と黒時の吸光度の比(コントラスト)を測定したところ320となった。

【0086】以上の結果から、本発明の実施例で得られた有機薄膜のほう、コントラストが高く、配向性に優れていた。これは、本発明の実施例の有機薄膜のほう、明らかに膜厚が厚く、膜構成分子数が多いため、すなわち膜の単位体積当たりに感光性基が多く存在するためであると考えられた。

【0087】

【発明の効果】以上で説明したように、本発明によると、非単分子膜であっても、均一な表面状態を有する有機薄膜を提供できる。また、本発明によると、基板表面に化学吸着している分子に基板表面に直接吸着していない分子が結合し、さらに複数の未吸着分子が結合しているので、この結合している複数の未吸着分子の数を制御することにより、膜厚の制御が容易である。さらに、本発明によると、安定した架橋構造が得られるので、配向規制力に優れる。

【0088】また、本発明の製造方法によると、均一な表面状態を有する、膜厚が制御され、安定した架橋構造の有機薄膜を効率良く製造できる。

【0089】さらに、本発明の有機薄膜を液晶配向膜に用いると、視野角特性に優れる液晶表示装置が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る有機薄膜の製造工程を示すフローチャートである。

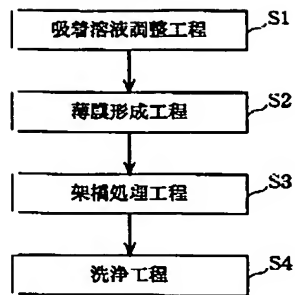
【図2】化学吸着分子が基板に吸着した状態を模式的に示す断面図である。

【図3】基板に吸着した化学吸着分子が基板に未吸着の分子と結合した状態を模式的に示す断面図である。

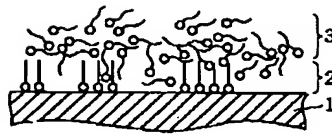
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 吸着分子
- 3 未吸着分子
- 4 薄膜

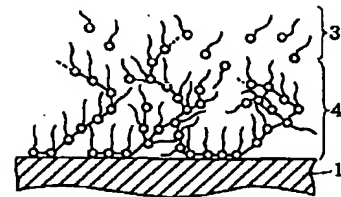
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 野村 幸生
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 小川 一文
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 上村 強
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
Fターム(参考) 2H090 HB13Y HC01 HC05 LA02
4J011 AC04 CA01 CC04 CC10 QA07
UA01 UA02 VA05 WA01
5G435 AA00 AA17 BB12 EE25 FF05
FF12 HH02 HH20 KK05 KK10
LL00